



特許願

(2,000円)

昭和 49.9.5 日

特許庁長官 斎藤英雄殿

1. 発明の名称

透明性とプロックヤング防止性のすぐれた延伸ポリプロピレンフィルムの製造方法

2. 発明者

神奈川県藤沢市藤沢660番8の801号

和田 隆光

(ほか1名)

3. 特許出願人

東京都港区芝公園二丁目8番6号
昭和油化株式会社

代表者 岸本泰延



4. 代理人

住所 東京都港区芝西久保桜川町2番地 第7森ビル
甲 105 電話 03(502)3181(大代表)
氏名 (5847)弁理士 鈴江 武彦

(ほか4名)

明細書

1. 発明の名称

透明性とプロックヤング防止性のすぐれた延伸ポリプロピレンフィルムの製造方法

2. 特許請求の範囲

ポリプロピレン樹脂に、一次粒子径800μ以下のシリカと、ポリオキシエチレン醚を有する界面活性剤とを、いづれも0.1～2.0重量%を添加して均一に混合したのち混合物をフィルム状に溶融押出し、得られるフィルムに一軸または二軸延伸処理を施すことを特徴とする透明性とプロックヤング防止性のすぐれた延伸ポリプロピレンフィルムの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

この発明は透明性とプロックヤング防止性のすぐれた延伸ポリプロピレンフィルムの製造方法に関する。無延伸のポリプロピレンフィルムのプロックヤング(はり付き現象)を防止するには、一般にはポリプロピレン樹脂に対し一次粒子径が数μ程度のシリカ(SiO₂)を添加すれば

⑯ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪ 特開昭 51-28878

⑬ 公開日 昭51. (1976) 3. 11

⑪ 特願昭 49-102437

⑫ 出願日 昭49. (1974) 9. 5

審査請求 未請求 (全6頁)

庁内整理番号

6613 37

7016 48

⑫ 日本分類

25(5)K4
25(0)C11.12⑪ Int.CI²B29D 7/24
C08L 23/12

BEST AVAILABLE COPY

よい。

この場合、シリカとポリプロピレンの屈折率はほんの少しのもので、フィルム内部の透明性の低下は、さして問題とならない。

ところが、それに対してポリプロピレンの延伸フィルムについては、シリカなどのプロックヤング防止剤を添加すると、透明性が著しく低下してしまう。これは、延伸時にシリカを核として空洞(ミクロポイド)が形成され、その空洞で光が散乱させられるため起る現象である。この現象はシリカの一次粒子径、凝聚状態等に大きく左右される。つまり一次粒子径が数μという大きなシリカを添加すると、延伸時に大きな空洞が形成され、また粒子径が数10μといいう細かなシリカであつても、それが凝聚を起して大きな二次粒子を形成すれば、やはり空洞が発生する。

この発明者らは使用するシリカの一次粒子径に上限を附し、かつ特定の界面活性剤でシリカの分散性を向上せしむることによつて、上記し

大問題を解決することができた。

この発明は、ポリプロピレン樹脂に、一次粒子径 800 ミクロン以下のシリカと、ポリオキシエチレン基を有する界面活性剤とを、いづれも 0.1 ~ 2.0 (重量) % 添加して均一に混合したのち、混合物をフィルム状に溶融押出し、得られるフィルムに一軸または二軸延伸処理を施すことを特徴とする。

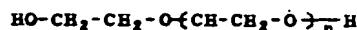
これでシリカの凝聚が阻害され、その分散性が著しく向上し、その結果、空隙の発生が抑制されるので、延伸フィルムは透明性が損なわれない。しかも延伸フィルムの表面はシリカの均一分散によつてすぐれたプロッキング防止性を発揮する。

シリカの分散性を向上させる界面活性剤としては、分子量が軽ましくは 400 ~ 8000 の範囲にあつて、かつポリオキシエチレン基を有するものを選択しなければならない。分子量が 400 未満の場合は、フィルムの溶融押出の時、発煙をみることがある。界面活性剤を列挙すれ

特開昭51-28878(2)
は、以下(I) ~ (H)に示すとおりである。添加使用に際しては、各々単独でも、あるいは 2 様以上を組み合わせて用いても、どちらでもよい。

なお一般式中の R は、炭素数 8 ~ 22 の直鎖および分枝のアルキル基を表わし、n は 1 ~ 40 の整数である。

(I) ポリオキシエチレングリコール



糖醇

(II) ポリオキシエチレン(醇酸)エスチル

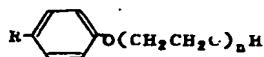


または $\text{R}-\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{COO}-\text{R}$

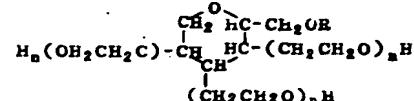
(III) ポリオキシエチレンアルキルエーテル



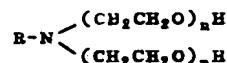
(IV) ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル



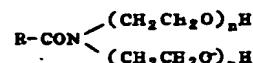
(V) ポリオキシエチレンソルビタンエスチル



(I) ポリオキシエチレンアルキルアミン



(II) ポリオキシアルキルアミド



界面活性剤はシリカの分散性を著しく向上させるが、一方シリカの一次粒子径が大きすぎる場合、すなわち 800 ミクロンを超えると、それを核として空隙が発生するので、この発明では界面活性剤に関する規定条件のほかにシリカの一次粒子径を 800 ミクロン以下に規定する。

シリカの添加量はポリプロピレン樹脂量に対し、0.1 ~ 2.0 % の範囲とする。0.1 % を下回るとプロッキング防止効果が出ない。また 2.0 % を上回ると、フィルムの延伸性が悪くなるので、上記範囲に抑える。界面活性剤の添加量はシリカのそれと同じであればよい。またフィルムの延伸は、一軸延伸、二軸延伸の別を問わない。

界面活性剤の添加でなぜシリカの分散性が良くなるのか、その理由は、次にあると考えられる。界面活性剤のポリオキシエチレン基がシリカ表面に存在するシラノール (SiOH) 基と、またアルキル基などの親水基がポリプロピレンと、おのとの作用し合つ結果、それぞれの親和性が増加し、それでポリプロピレンに対するシリカの分散性が向上するのである。

以上を総括するに、この発明は界面活性剤を併用することによりポリプロピレン中に微細シリカを均一に分散させたので、透明性を損なわずにプロッキング防止性のすぐれた、延伸ポリプロピレンフィルムを得ることができる。

次に実施例を説明する。この発明はそれに限定されず、発明の主旨を越えない範囲で今後実施できることと、言うまでもない。

実験例 1

はじめに下記の要領で、二軸延伸ポリプロピレンフィルムを調製する。

メルトフローインテンシティのアイダタクチ

クタボリプロピレンの粉末に、一次粒子径 1.2 ロムのシリカ、および界面活性剤としてボリオキシエチレングリコール、ボリオキシエチレンソルビタンモノラクリレートを添加混合し、この混合物を造粒機にかけて 820°C でペレットを調製した。続いてこのペレットをエダイスを備えた直径 150mm の押出機に供給、860°C で 700 メートル厚のフィルムを押出し、ロールで冷却すると、無配向フィルムを得る。さらにこのフィルムを約 1.85°C で加熱し、6 倍に横延伸したのちテンダー式横延伸方式で約 8 倍に横延伸した。これで 80 メートル厚の二軸延伸ポリプロピレンフィルムを得る。

次に、この二軸延伸ポリプロピレンフィルムの透明性とプロッキング性を、次のようにして測定した。

まず透明性については、ASTM D 1008-61 に基づく値（ヘイス）で評価する。これにはフィルムをそのまま測定する全価値と、フィルム表面に粒状パラフィンを塗布して測定する内部

特開昭51-28878(3)

価値と、この 2 通りがあるが、後者はフィルム内部についての評価であるから、シリカを被として空隙がどの程度発生しているか、つまり透明性の度合を調べるために、全価値に比してより適していると言える。

またプロッキング性の測定については、フィルムより 5mm × 10mm の長方形の試料を切り取り、それを 4 口にわたって重ね合せ、荷重 5kg をかけつつ 40°C で 24 時間、放置したのちの剪断剝離荷重で表わした。

二軸延伸ポリプロピレンフィルムの透明性とプロッキング性の測定結果は、表 1 に示すようになつた。

なお、比較例に供した二軸延伸ポリプロピレンフィルムは、シリカに一次粒子径 1000 メートルのものを用いた場合と、シリカの一次粒子径は実施例と同じ 1.2 ロムでも界面活性剤を併用しなかつた場合と、この 2 つの例を示した。

ポリプロピレン二軸延伸 フィルム		プロッキング性 (ヘイス)					
		内部分子 量 (g)			全価値 (g)		
シリカ	界面活性剤 添加量 (重量%)	ボリオキシエチ レンソルビタ ンモノラクリレ ートの添加量 (重量%)					
		0.1	0.5	0	0	0.5	0
1	1000	1000	18	18	18	18	18
2	8	8	1	1	1	1	1
		内部値 - 実測値					

表 1 から、次のことが明らかである。比較例にみると、1000 メートル前後の一次粒子径の大きなシリカを用いた場合は、たとえ界面活性剤により分散性が上昇するにせよ、値は大きさを僅しか得られない。つまり透明性が劣るので、商品価値は小さい。

一次粒子径が 1.2 ロムという細かなシリカを用いた場合はどうかと云うと、比較例 2 にみると、界面活性剤を併用せず、シリカ単独の場合では、分散性そのものが悪く、値も大きい。しかも粒状のものが多く存在するので、プロッキング防止性も悪い。ところが実施例に明らかのように、細かなシリカに界面活性剤を併用するときは、シリカの分散性はよく、値も小さく、それにプロッキング防止性もすぐれる。

実施例 2

メルトフローインデクス 2 のアイソタクチックポリプロピレンの粉末に、一次粒子径約 1.2 ロムのシリカ 0.8% と、界面活性剤数種、そのほかアルキルアミン、脂肪族金属塩などを

いづれも 0.8 % 添加し、ヘンシエルミキサーで数分間混合したのち、混合物を造粒機にかけて、880°Cでペレットを調製した。

このペレットを、エダイスを備えた直径 2.5 の押出機に供給し、それからフィルム状に押出しロールで冷却することによつて、厚さ 200 μの前後の厚板フィルムを得た。

続いてこの厚板フィルムを小型延伸機にかけて 100%で 6 倍に一軸延伸した。得られる延伸フィルムの透明性を価値で表わすと、表 8 に示すようになつた。

表 8

比 較 例	ポリプロピレンに対する添加剤		全価値 (%)	内部価 値(%)
	界面活性剤、または他の有機化合物	無機化合物		
4.1	無添加	無添加	1.8	0.16
4.2	無添加	シリカ	12.1	11.6
5	トデシルベンゼンスルフォン酸ナトリウム	〃	27.5	26.8
6	オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド	〃	17.8	16.1

特開 昭51-28878(4)

比 較 例	ポリプロピレンに対する添加剤		全価値 (%)	内部価 値(%)
	界面活性剤、または他の有機化合物	無機化合物		
7	ジメチルアルキルペタイン	シリカ	28.2	22.5
8	ドデシルアミン	〃	9.8	8.0
9	ステアリン酸カルシウム	〃	11.0	11.0
10	ポリオキシエチレンジリコール(分子量 4000)	〃	1.49	0.28
11	〃(分子量 1500)	〃	1.58	0.88
12	〃(分子量 6000)	〃	8.74	1.95
13	ポリオキシエチレンモノステアレート	〃	2.25	1.07
14	ポリオキシエチレンジステアレート	〃	8.89	1.42
15	ポリオキシエチレンステアリルエーテル	〃	1.72	1.08
16	ポリオキシエチレンフェニルエーテル	〃	2.17	0.99
17	〃	〃	1.68	0.54
18	〃	〃	2.8	1.08

実 施 例	ポリプロピレンに対する添加剤		全価値 (%)	内部価 値(%)
	界面活性剤、または他の有機化合物	無機化合物		
12	ポリオキシエチレンジルビタンモノラウレート	〃	1.94	0.49
13	ポリオキシエチレンステアリルアミン	〃	1.98	0.76
14	ポリオキシエチレンラクリルアミド	〃	2.81	1.81

* 1: 基準対照例。添加剤は使用せず、ポリプロピレンのみからなる。

* 2: シリカ単独添加の場合

標準対照例(比較例 8)のポリプロピレンのみからなるフィルムは、空隙の発生がみられず、透明性は良好である(価値は小さい)。

それに対してまずシリカのみを添加した比較例 1 では、シリカの分散不良で空隙が多く発生し、透明性は悪くなる(価値が大きくなる)。

さらに比較例 5 ~ 8 に示すとおり、陰イオン

系のアルキルスルfonyl 鹽、陰イオン系の第 4 級アンモニウム塩、両性界面活性剤のアルキルペタイン、アルキルアミン、脂肪酸金属塩などを添加した場合も、価値はいづれもシリカ単独添加の場合と比べて同程度、あるいはそれ以上の大きさを示している。したがつてこれらの添加剤はシリカの分散性向上には効果がなく、それを含有するポリプロピレンは一軸延伸によつて、透明性の低下することが分る。

ところが実施例に示すとおり、シリカに加えてポリオキシエチレン基を有する界面活性剤をポリプロピレンに添加すると、価値は非常に小さくなつて、標準対照例のそれに近い値を示すようになる。これは、シリカがこれら界面活性剤の作用で均一にポリプロピレン内部に分散し、延伸時、空隙の発生が著しく抑制される結果、透明性が殆ど損なわれないことを意味している。

出願人代理人弁護士 鈴江 五郎

5. 添付書類の目録

(1) 契約書	1通
(2) 用紙書	1通
(3) 用紙	1通
(4) 請書原本	1通

6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発明者

神奈川県横浜市旭区さちが丘79番地

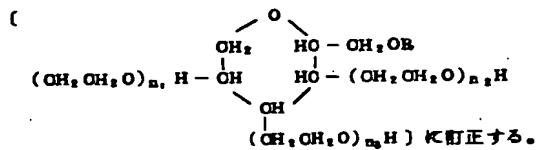
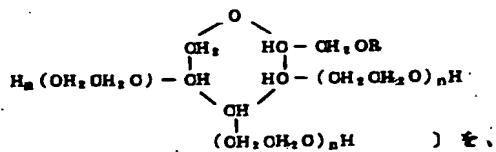
竹内草司

(2) 代理人

住所 東京都港区芝西久保桜川町2番地 第17棟ビル
氏名 (5743) 弁理士 三木武雄
住所 同所
氏名 (6694) 弁理士 小宮幸一
住所 同所
氏名 (6881) 弁理士 塚井淳
住所 同所
氏名 (7043) 弁理士 河井将次

7. 補正の内容

(1) 明細書第1ページ下から1行目の化学式 (



(2) 同書第5ページ上から3行目の化学式

$$(\text{B}-\text{N}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}) \text{を、}$$

$$(\text{B}-\text{N}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}) \text{に訂正する。}$$

(3) 同書第5ページ上から5行目の化学式

$$(\text{B}-\text{OON}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}) \text{を、}$$

特開昭51-28878(回)

手続補正書

49.10.25

昭和49年10月25日

特許庁長官 斎藤英雄殿

1. 事件の表示

特願昭49-108487号

2. 発明の名称

透明性とブロック性のすぐれた
遮光性シリコンフィルムの製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

昭和油化株式会社

4. 代理人

住所 東京都港区芝西久保桜川町2番地 第17棟ビル
〒105 電話 03(502)3181(大代表)

氏名 (5847) 弁理士 鈴江武彦

5. 自発補正

6. 補正の対象

明細書の発明の詳細本願の範囲
および特許請求の範囲 49.10.25
$$(\text{B}-\text{N}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}) \text{に訂正する。}$$

(4) 同書第1ページ特許請求の範囲の欄の記載

内容を、別紙のとおり訂正する。

3.特許請求の範囲

特開 昭51-28878 (6)

ポリプロピレン樹脂に、一次粒子径 800
μm 以下のシリカと、ポリオキシエチレン基を
有する界面活性剤とを、いずれも 0.1 ~ 且 0 重
量を添加して均一に混合したのち混合物をフィ
ルム状に溶融押出し、得られるフィルムに一軸
または二軸延伸処理を施すことを特徴とする透
明性とプロックギング防止性のすぐれた延伸ポリ
プロピレンフィルムの製造方法。

出願人代理人 弁理士 鈴 江 武 彦